

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-65232

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 43/08			H 0 1 L 43/08	Z
G 1 1 B 5/39			G 1 1 B 5/39	
H 0 1 F 10/08			H 0 1 F 10/08	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-111419

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平8-109068

(32) 優先日 平8(1996) 4月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 上口 裕三

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝  
芝川崎事業所内

(72) 発明者 斉藤 明子

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝  
芝川崎事業所内

(72) 発明者 斉藤 和浩

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝  
芝川崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

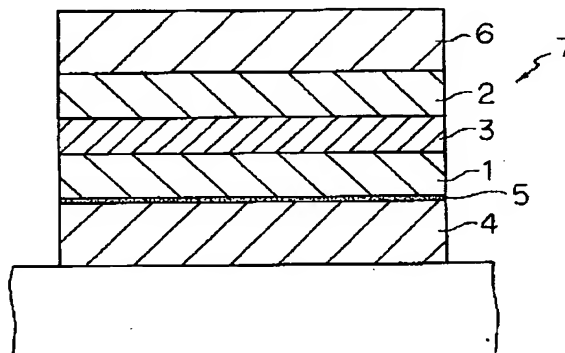
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気抵抗効果素子

## (57) 【要約】

【課題】 スピンバルブ膜を用いたMR素子において、高性能化に悪影響を与えることなく、熱拡散を抑制して熱安定性の向上を図る。

【解決手段】 金属バッファ層4上に形成された第1の磁性層1と第2の磁性層との間に、非磁性中間層3を配置したスピンバルブ膜7を具備する磁気抵抗効果素子において、金属バッファ層4と第1の磁性層1との界面に、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、フッ化物等からなる平均厚さが2nm以下の原子拡散バリア層5を設ける。あるいは、磁性下地層と強磁性体層との積層膜からなる第1の磁性層と第2の磁性層との間に、非磁性中間層を配置したスピンバルブ膜を具備する磁気抵抗効果素子において、磁性下地層と強磁性体層との界面に、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、フッ化物等からなる平均厚さが2nm以下の原子拡散バリア層を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属バッファ層上に形成された第1の磁性層と、第2の磁性層と、前記第1の磁性層と第2の磁性層との間に配置された非磁性中間層とを有するスピナル膜を具備する磁気抵抗効果素子において、前記金属バッファ層と第1の磁性層との界面に、平均厚さが2nm以下の原子拡散バリア層が設けられていることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項2】 fcc結晶構造を有する金属バッファ層上に形成されたCoを含む強磁性体からなる第1の磁性層と、第2の磁性層と、前記第1の磁性層と第2の磁性層との間に配置された非磁性中間層とを有するスピナル膜を具備する磁気抵抗効果素子において、前記金属バッファ層と第1の磁性層との界面に、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種を主成分とする原子拡散バリア層が設けられていることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項3】 請求項2記載の磁気抵抗効果素子において、前記原子拡散バリア層は、平均厚さが2nm以下であることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項4】 磁性下地層と強磁性体層との積層膜からなる第1の磁性層と、第2の磁性層と、前記第1の磁性層と第2の磁性層との間に配置された非磁性中間層とを有するスピナル膜を具備する磁気抵抗効果素子において、前記磁性下地層と強磁性体層との界面に、平均厚さが2nm以下の原子拡散バリア層が設けられていることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項5】 磁性下地層とCoを含む強磁性体層との積層膜からなる第1の磁性層と、第2の磁性層と、前記第1の磁性層と第2の磁性層との間に配置された非磁性中間層とを有するスピナル膜を具備する磁気抵抗効果素子において、前記磁性下地層と強磁性体層との界面に、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種を主成分とする原子拡散バリア層が設けられていることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項6】 請求項5記載の磁気抵抗効果素子において、前記原子拡散バリア層は、平均厚さが2nm以下であることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項7】 請求項1、請求項2、請求項4または請求項5記載の磁気抵抗効果素子において、前記原子拡散バリア層にはピンホールが形成されていることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項8】 請求項1、請求項2、請求項4または請求項5記載の磁気抵抗効果素子において、前記原子拡散バリア層は、強磁性体または反強磁性体からなることを特徴とする磁気抵抗効果素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スピナル膜を用いた磁気抵抗効果素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、磁気記録媒体に記録された情報の読み出しは、コイルを有する再生用磁気ヘッドを記録媒体に対して相対的に移動させ、そのときに発生する電磁誘導でコイルに誘起される電圧を検出する方法によって行われてきた。一方、情報を読み出す場合に、磁気抵抗効果素子（以下、MR素子）を用いることも知られている（IEEE MAG-7, 150(1971) 等参照）。MR素子を用いた磁気ヘッド（以下、MRヘッドと記す）は、ある種の強磁性体の電気抵抗が外部磁界の強さに応じて変化するという現象を利用したものである。

【0003】 近年、磁気記録媒体の小型・大容量化が進められ、情報読み出し時の再生用磁気ヘッドと磁気記録媒体との相対速度が小さくなってきているため、小さい相対速度であっても大きな出力が取り出せるMRヘッドへの期待が高まっている。ここで、MRヘッドの外部磁界を感知して抵抗が変化する部分（以下、MRエレメントと呼ぶ）にはNi-Fe合金いわゆるパーマロイ系合金が使用されてきた。しかし、パーマロイ系合金は良好な軟磁気特性を有するものでも、磁気抵抗変化率が最大で3%程度であり、小型・大容量化された磁気記録媒体用のMRエレメントとしては磁気抵抗変化率が不十分である。このため、MRエレメント材料として、より高感度な磁気抵抗効果を示すものが望まれている。

【0004】 このような要望に対して、Fe/CrやCo/Cuのように、強磁性金属膜と非磁性金属膜とをある条件で交互に積層して、近接する強磁性金属膜間を反強磁性結合させた多層膜、いわゆる人工格子膜が巨大な磁気抵抗効果を示すことが確認されている。人工格子膜によれば、最大で100%を超える大きな磁気抵抗変化率を示すことが報告されている（Phys. Rev. Lett., Vol. 61, 2474(1988)、Phys. Rev. Lett., Vol. 64, 2304(1990) 等参照）。しかし、人工格子膜は飽和磁界が高いために、MRエレメントには不向きである。

【0005】 一方、強磁性層/非磁性層/強磁性層のサンドイッチ構造の多層膜で、強磁性層が反強磁性結合しない場合でも、大きな磁気抵抗効果を実現した例が報告されている。すなわち、非磁性層を挟んだ2つの強磁性層の一方に、交換バイアスを及ぼして磁化を固定しておき、他方の強磁性層を外部磁界（信号磁界等）により磁化反転させる。これにより、非磁性層を挟んで配置された2つの強磁性層の磁化方向の相対的な角度を変化させることによって、大きな磁気抵抗効果が得られる。このようなタイプの多層膜はスピナル膜と呼ばれている（Phys. Rev. B., Vol. 45, 806(1992)、J. Appl. Phys., Vol. 69, 4774(1991) 等参照）。スピナル膜の磁気抵抗変

化率は、人工格子膜に比べると小さいものの、低磁場で磁化を飽和させることができるため、MRエレメントに適している。このようなスピバルブ膜を用いたMRヘッドには、実用上大きな期待が寄せられている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したスピバルブ膜を用いたMR素子においては、強磁性層の結晶配向性等を高めて軟磁気特性を向上させることが重要とされている。例えば強磁性層にC<sub>60</sub>やC<sub>60</sub>系合金のようなC<sub>60</sub>系強磁性体を用いたスピバルブ膜では、アモルファス系材料の上に直接C<sub>60</sub>系強磁性体層を成膜すると結晶配向性が低下して、軟磁気特性が劣化してしまう。そこで、fcc結晶構造を有する金属膜をバッファ層として形成し、この金属バッファ層上にC<sub>60</sub>系強磁性体層を成膜することによって、結晶配向性を高めることが検討されている。

【0007】しかしながら、上記した金属バッファ層としてNiFe合金等の軟磁性材料を用いた場合には、C<sub>60</sub>系強磁性体との間で熱拡散が容易に起こり、磁気抵抗効果が劣化してしまう。また、スピバルブ膜の軟磁気特性を高めて素子感度を向上させるために、外部磁界により磁化反転させる強磁性層を種々の軟磁性材料からなる磁性下地層上に形成することも検討されているが、このような場合にも強磁性層と磁性下地層との間で熱拡散が起こり、磁気抵抗効果が劣化してしまう。

【0008】スピバルブ膜を用いたMR素子の製造プロセスにおいては、熱処理が必須であることから、上述した熱拡散による磁気抵抗効果の劣化は重大な問題である。このように、従来のスピバルブ膜を用いたMR素子は、熱安定性（耐熱性）が低いという問題を有しており、熱拡散の抑制による熱安定性の向上が大きな課題となっている。

【0009】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、熱拡散を抑制することによって、熱安定性に優れた高性能の磁気抵抗効果素子を提供することを目的としている。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明における第1の磁気抵抗効果素子は、請求項1に記載したように、金属バッファ層上に形成された第1の磁性層と、第2の磁性層と、前記第1の磁性層と第2の磁性層との間に配置された非磁性中間層とを有するスピバルブ膜を具備する磁気抵抗効果素子において、前記金属バッファ層と第1の磁性層との界面に、平均厚さが2nm以下の原子拡散バリア層が設けられていることを特徴としている。

【0011】第1の磁気抵抗効果素子は、さらに請求項2に記載したように、fcc結晶構造を有する金属バッファ層上に形成されたC<sub>60</sub>を含む強磁性体からなる第1の磁性層と、第2の磁性層と、前記第1の磁性層と第2の磁性層との間に配置された非磁性中間層とを有するスピ

ンバルブ膜を具備する磁気抵抗効果素子において、前記金属バッファ層と第1の磁性層との界面に、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種を主成分とする原子拡散バリア層が設けられていることを特徴としている。

【0012】また本発明における第2の磁気抵抗効果素子は、請求項4に記載したように、磁性下地層と強磁性体層との積層膜からなる第1の磁性層と、第2の磁性層と、前記第1の磁性層と第2の磁性層との間に配置された非磁性中間層とを有するスピバルブ膜を具備する磁気抵抗効果素子において、前記磁性下地層と強磁性体層との界面に、平均厚さが2nm以下の原子拡散バリア層が設けられていることを特徴としている。

【0013】第2の磁気抵抗効果素子は、さらに請求項5に記載したように、磁性下地層とC<sub>60</sub>を含む強磁性体層との積層膜からなる第1の磁性層と、第2の磁性層と、前記第1の磁性層と第2の磁性層との間に配置された非磁性中間層とを有するスピバルブ膜を具備する磁気抵抗効果素子において、前記磁性下地層と強磁性体層との界面に、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種を主成分とする原子拡散バリア層が設けられていることを特徴としている。

【0014】第1の磁気抵抗効果素子においては、金属バッファ層と第1の磁性層との界面に、上述したような原子拡散バリア層を設けているため、熱処理時における金属バッファ層と第1の磁性層との間の原子相互拡散を良好に抑制することができると共に、金属バッファ層による第1の磁性層の膜質改善効果が得られる。従って、熱処理後に良好な磁気抵抗効果を安定して得ることができ、同時に良好な軟磁気特性を得ることが可能となる。

【0015】また、第2の磁気抵抗効果素子においては、磁性下地層と強磁性体層との界面に上述したような原子拡散バリア層を設けているため、同様に熱処理時における磁性下地層と強磁性体層との間の原子相互拡散を良好に抑制することができ、従って、熱処理後に良好な磁気抵抗効果を安定して得ることが可能となる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0017】まず、本発明の第1の磁気抵抗効果素子（MR素子）を実施するための形態について述べる。

【0018】図1は、第1のMR素子の一実施形態の要部構成を示す断面図である。同図において、1は第1の磁性層、2は第2の磁性層であり、これら第1および第2の磁性層1、2間には非磁性中間層3が介在されている。これら磁性層1、2間は反強磁性結合しておらず、非結合型の積層膜を構成している。

【0019】第1および第2の磁性層1、2は、例えばC<sub>60</sub>単体やC<sub>60</sub>系磁性合金のようなC<sub>60</sub>を含む強磁性

体、あるいはNiFe合金のような強磁性体等により構成されている。これらのうち、Coを含む強磁性体としては、特にMR変化量に影響を及ぼすバルク効果と界面効果を共に大きくすることができ、これによって大きなMR変化量が得られるCo系磁性合金を用いることが好ましい。

【0020】上記したようなCo系磁性合金としては、CoにFe、Ni、Au、Ag、Cu、Pd、Pt、Ir、Rh、Ru、Os、Hf等の1種または2種以上を添加した合金が挙げられる。添加元素量は5〜50原子%とすることが好ましく、さらには8〜20原子%の範囲とすることが望ましい。これは、添加元素量が少なすぎると、バルク効果が十分に増加せず、逆に添加元素量が多すぎると、今度は界面効果が大きく減少するおそれがあるからである。添加元素は大きなMR変化量を得る上で、特にFeを用いることが好ましい。

【0021】また、第1および第2の磁性層1、2の膜厚は、大きなMR変化量が得られ、かつバルクハウゼンノイズの発生を抑制し得る、1〜30nmの範囲とすることが好ましい。

【0022】上述した磁性層1、2のうち、第1の磁性層1は金属バッファ層4上に形成されており、これによって第1の磁性層1の結晶配向性の向上による膜質改善が図られている。第1の磁性層1に上記したようなCoを含む強磁性体を用いる場合、金属バッファ層4としてはfcc結晶構造を有する金属材料、例えばNiFe合金、NiFeCo合金、これらfcc結晶構造の合金にTi、V、Cr、Mn、Zn、Nb、Mo、Tc、Hf、Ta、W、Re等の添加元素を添加して高抵抗化した合金等が例示される。これらのうち、NiFe合金やNiFeCo合金等は、後述する磁性下地層としても機能するものである。また、第1の磁性層1にNiFe合金等の強磁性体を用いる場合には、Ta、Ti、Cr、Cu、Au、Agおよびこれらの合金等を金属バッファ層4として用いることができる。第1の磁性層1は、信号磁界等の外部磁界により磁化反転する磁性層、いわゆるフリー磁性層である。

【0023】そして、第1の磁性層1と金属バッファ層4との界面には、原子拡散バリア層5が形成されており、これによって熱処理時における第1の磁性層1と金属バッファ層4との間の原子の熱拡散を抑制している。すなわち、原子拡散バリア層5を形成することによって、熱拡散による磁気抵抗効果の劣化を抑制することが可能となり、MR素子の熱安定性が向上する。原子拡散バリア層5は、熱的に安定で、第1の磁性層1と金属バッファ層4との間の原子相互拡散を抑えることが必要であるが、あまり厚いと金属バッファ層4による膜質改善効果が得られなくなるため、原子の相互拡散抑制効果に悪影響を及ぼさない範囲で薄くすることが望ましい。このため、原子拡散バリア層5の厚さは、平均厚さで2nm

以下とされている。ただし、あまり薄すぎると原子拡散バリアとしての機能が損われるため、平均厚さで0.5nm以上とすることが好ましい。

【0024】原子拡散バリア層5の構成材料としては、熱的に安定な酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、フッ化物等を用いることができ、これらは単体として用いる場合に限らず、混合物や複合化合物等の形態で用いてもよい。これらのうち、特に形成が容易でかつ原子の拡散抑制機能に優れる自己酸化膜、表面酸化膜、不動態膜等が好ましく用いられる。これらの化合物からなる原子拡散バリア層5は、金属バッファ層4を形成した後に、その表面を一旦大気に晒したり、あるいは酸素、窒素、炭素、ホウ素、フッ素等を含む雰囲気中に晒すことによって形成することができる。また、イオン注入法を用いたり、プラズマに晒す等によっても形成することができる。

【0025】また、原子拡散バリア層5を構成する化合物は、化学量論的に正確な組成でなくてもよく、きれいな結晶格子を組んでいる必要もなく、またアモルファス状態であってもよい。さらに、原子拡散バリア層5の形態は、一様に金属バッファ層4の表面を覆っていなければならないものではなく、例えばピンホールが形成された状態、上記した酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、フッ化物等が島状に存在した状態等、非連続状態で形成されていてもよい。原子の相互拡散抑制効果に悪影響を及ぼさない程度に、ピンホール等があった方がより好ましい。これは膜質改善効果や磁気的結合が低減されるおそれがあるからである。以上の点を考慮すると、ピンホールの平均サイズは互いに隣接するピンホール間の距離と同程度か、それより小さいことが好ましい。

【0026】一方、第2の磁性層2は、その上に形成されたIrMn膜、FeMn膜、NiO膜等からなる反強磁性層6、あるいはCoPt膜等からなる硬磁性層により、バイアス磁界が付与されて磁化固着されており、いわゆるピン磁性層である。なお、このピン磁性層としての第2の磁性層2は、上記したように強磁性体層の磁化を反強磁性層6等で磁化固着したものに限らず、例えば硬磁性層等を直接使用することもできる。

【0027】ここで、第1の磁性層1および第2の磁性層2の磁化方向は、MR素子の線形応答性を向上させる上で、外部磁界が零の状態例えば直交させておくことが好ましい。このような磁化状態は、例えば以下に示すようなアニール処理を施すことによって得ることができる。すなわち、(1)1kOe程度の磁場を印加しつつ523K程度の温度で1時間程度保持した後、(2)そのまま1kOe程度の磁場中で483K程度の温度まで冷却し、(3)483K程度の温度となったところで磁場の印加方向を90°回転させて室温まで冷却する。このようなアニール処理（以下、直交アニールと呼ぶ）により、直交させた磁化状態を安定して得ることができる。具体的な磁化方向は、第

1の磁性層1の磁化方向をトラック幅方向とし、第2の磁性層2の磁化方向を第1の磁性層1の磁化方向と直交する媒体対向面に対して垂直な方向とすることか好ましい。

【0028】また、第1および第2の磁性層1、2に対するアニール処理は、上記した直交アニールに限らず、第1および第2の磁性層1、2の結晶性を向上させるためにも実施される。この場合には、100〜400K程度の温度で1分〜10時間程度の条件でアニール処理を行う。

【0029】上述した磁性層1、2間に配置される非磁性中間層3は、常磁性材料、反磁性材料、反強磁性材料、スピングラス等により構成されるものである。具体的にはCu、Au、Ag、あるいはこれらと磁性元素とを含む常磁性合金、Pd、Ptおよびこれらを主成分とする合金等が例示される。ここで、非磁性中間層3の膜厚は2〜5nm程度の範囲に設定することが好ましい。非磁性中間層3の膜厚が2nmを超えると抵抗変化感度を十分に得ることができず、また5nm未満であると磁性層1、2間の交換結合を十分に小さくすることが困難となる。

【0030】上述した各層によりスピバルブ積層膜7が構成されており、このようなスピバルブ積層膜7を具備するMR素子においては、第2の磁性層2は磁化固着されているのに対して、第1の磁性層1は外部磁界によって磁化反転するため、非磁性中間層3を挟んで配置された2つの磁性層1、2の磁化方向の相対的な角度が変化して磁気抵抗効果が得られる。

【0031】上記実施形態のMR素子においては、第1の磁性層1と金属バッファ層4との界面に、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、フッ化物等からなる原子拡散バリア層5を形成しているため、上述したような直交アニールや結晶性向上のためのアニール処理を施した際に、第1の磁性層1と金属バッファ層4との間の原子相互拡散を安定して抑制することができる。また、原子拡散バリア層5の平均厚さを2nm以下とすることにより、金属バッファ層4による膜質改善効果も十分に得ることができる。このように、上記実施形態のMR素子によれば、金属バッファ層4による膜質改善効果が十分に得られると共に、熱拡散による磁気抵抗効果の劣化が抑制できることから、高性能化を達成した上で熱安定性の向上を図ることが可能となる。

【0032】次に、本発明の第2の磁気抵抗効果素子(MR素子)を実施するための形態について述べる。

【0033】図2は、第2のMR素子の一実施形態の要部構成を示す断面図である。図2において、1は第1の磁性層、2は第2の磁性層であり、これら第1および第2の磁性層1、2間には非磁性中間層3が介在されている。これら磁性層1、2間は反強磁性結合しておらず、非結合型の積層膜を構成している。

【0034】これら磁性層1、2のうち、第1の磁性層

1は第1の実施形態で述べたような強磁性体からなる強磁性体層11と各種軟磁性材料からなる磁性下地層12との積層膜により構成されている。これらのうち、強磁性体層11は磁気抵抗効果に寄与する層であり、磁性下地層12は強磁性体層11の軟磁気特性を向上させる層である。ここで、前述した強磁性体のうち、特にCoやCo系磁性合金のようなCoを含む強磁性体は、それら単独では良好な軟磁気特性を実現することが難しいことから、磁性下地層12を形成することが特に望ましい材料である。

【0035】磁性下地層12は、1種の軟磁性材料からなる軟磁性材料膜で構成してもよいし、また2種以上の軟磁性材料膜からなる軟磁性材料積層膜で構成してもよい。また、磁性下地層12の構成材料としては、NiFe合金、NiFeCo合金、これら軟磁性合金にTi、V、Cr、Mn、Zn、Nb、Mo、Ta、Hf、Ta、W、Re等の添加元素を添加して高抵抗化した合金、Coに同様な添加元素を添加してアモルファス化した合金、例えばアモルファスCoNbZr合金等が挙げられる。

【0036】強磁性体層11と磁性下地層12との積層膜からなる第1の磁性層1は、強磁性体層11が非磁性中間層3と接するように配置されている。なお、必ずしもこの配置に限定されるものではないが、大きなMR変化量を得るためには、上記したような配置とすることが望ましい。また、強磁性体層11と磁性下地層12との間は直接磁氣的に交換結合させ、膜厚方向で見ると磁化が一体として振舞うことが望ましい。この第1の磁性層1は、信号磁界等の外部磁界により磁化反転する磁性層、いわゆるフリー磁性層である。

【0037】そして、第1の磁性層1における強磁性体層11と磁性下地層12との界面には、原子拡散バリア層5が形成されており、これによって熱処理時における強磁性体層11と磁性下地層12との間の熱拡散を抑制している。すなわち、原子拡散バリア層5を形成することによって、熱拡散による磁気抵抗効果の劣化を抑制することが可能となり、MR素子の熱安定性が向上する。原子拡散バリア層5は熱的に安定で、強磁性体層11と磁性下地層12との間の原子相互拡散を抑えることが必要であるが、あまり厚いと強磁性体層11と磁性下地層12との間の磁氣的結合が切れてしまうため、原子の相互拡散抑制効果に悪影響を及ぼさない範囲で薄くすることが望ましい。このため、原子拡散バリア層5の厚さは、平均厚さで2nm以下とされている。ただしあまり薄すぎると原子拡散バリアとしての機能が損われるため、平均厚さで0.5nm以上とすることが好ましい。

【0038】原子拡散バリア層5の構成材料は、第1の実施形態で述べた通りであり、第1の実施形態と同様に、特に形成が容易でかつ原子の拡散抑制機能に優れる自己酸化膜、表面酸化膜、不動態膜等が好ましく用いら

れる。このような原子拡散バリア層5の形成方法についても、第1の実施形態で述べた通りである。

【0039】また、原子拡散バリア層5を構成する化合物は、化学量論的に正確な組成でなくてもよく、きれいな結晶格子を組んでいる必要もなく、またアモルファス状態であってもよい。さらに、原子拡散バリア層5の形態は、一様に金属バッファ層4の表面を覆っていないものではなく、例えばピンホールが形成された状態、上記した酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、フッ化物等が島状に存在した状態等、非連続状態で形成されていてもよい。非連続状態に形成することによって、強磁性体層11の膜質改善効果や第1の磁性層1の磁気的結合を、連続して形成するよりも良好に得ることができる。

【0040】特に、強磁性体層11と磁性下地層12との間の磁気的結合を十分に保つ上で、積極的に前述したような化合物による被覆面積を低下させて、原子拡散バリア層5を非連続状態で形成することが好ましい。また、強磁性体層11と磁性下地層12との間の磁気的結合を十分に保つ上で、原子拡散バリア層5を強磁性体や反強磁性体で形成することも好ましい。原子拡散バリア層5を構成する強磁性体としてはスピネルフェライト、 $\text{Fe}_x\text{N}$ 等が、また反強磁性体としては $\text{NiO}$ 、 $\text{Mn}_x\text{N}$ 、 $\text{CoO}$ 等が例示される。

【0041】なお、第2の磁性層2は、前述した第1の実施形態と同様に、反強磁性層6あるいは硬磁性層によりバイアス磁界が付与されて磁化固着された、いわゆるピン磁性層である。これら第2の磁性層2および反強磁性層6の構成は、前述した第1の実施形態と同様であり、また非磁性中間層3についても同様である。

【0042】また、第1の磁性層1および第2の磁性層2には、前述した第1の実施形態と同様に、直交アニールや結晶性向上のためのアニール処理等が施される。これらアニールの処理の条件は、第1の実施形態で述べた通りである。

【0043】上述した各層によりスピナルバブル積層膜13が構成されており、このようなスピナルバブル積層膜13を具備するMR素子においては、第2の磁性層2は磁化固着されているのに対して、第1の磁性層1は外部磁界によって磁化反転するため、非磁性中間層3を挟んで配置された2つの磁性層1、2の磁化方向の相対的な角度が変化して磁気抵抗効果が得られる。

【0044】上記実施形態のMR素子においては、強磁性体層11と磁性下地層12との界面に、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、フッ化物等からなる原子拡散バリア層5を形成しているため、上述したような直交アニールや結晶性向上のためのアニール処理を施した際に、強磁性体層11と磁性下地層12との間の原子相互拡散を安定して抑制することができる。また、原子拡散バリア層5の平均厚さを2nm以下とすることによって、強磁

性体層11と磁性下地層12との磁気的結合を損うこともないため、磁性下地層12による強磁性体層11の軟磁性化効果等を良好に得ることができる。このように、上記実施形態のMR素子によれば、磁性下地層12による強磁性体層11の軟磁性化効果等を十分に得られると共に、熱拡散による磁気抵抗効果の劣化が抑制できることから、高性能化を達成した上で熱安定性の向上を図ることが可能となる。

【0045】本発明の磁気抵抗効果素子には、この素子にセンス電流を供給するための一対のリード電極が接続形成される。このリード電極の構造および磁気抵抗効果素子への接続方法は、用いる磁気抵抗効果素子に応じて、多数ある公知の技術のいずれかを適用することにより実現できる。

【0046】例えば、ピン磁性層およびフリー磁性層とこれらに挟持される非磁性中間層との界面におけるスピン依存散乱を主に用いたスピナルバブルGMR素子では、一対のリード電極は本発明の磁気抵抗効果素子の両脇端に電気的に接続形成される。センス電流は非磁性中間層等の膜面に対して垂直方向に流れる。また、例えば強磁性トンネル接合による磁気抵抗効果素子を用いる場合には、この膜面方向と平行にトンネル電流を流し、このトンネル電流量、電圧変動等を検知する。従って、膜面方向にセンス電流を流すように、一対のリード電極を接続形成する。例えば、一対のリード電極を磁気抵抗効果素子のそれぞれ下面に接続形成する。あるいは、一方のリード電極を磁気抵抗効果素子の上面および下面のいずれかに接続形成し、他方を磁気抵抗効果素子の端部に接続形成することもできる。

【0047】さらに、リード電極と硬質磁性膜とを積層形成して用いることも可能である。この硬質磁性膜はフリー磁性層の磁区の発生を抑制するために、フリー磁性層に縦バイアスを付与するものである。従って、硬質磁性膜が少なくともフリー磁性層の両脇端に隣接形成されるアバット(abutt)方式やフリー磁性層の端部を硬質磁性膜に積層形成する方式が適用可能である。

【0048】本発明の磁気抵抗効果素子は、例えば磁気記録再生装置の再生用MRヘッドのGMR素子部として使用される。また、本発明の磁気抵抗効果素子をGMR再生ヘッドに用い、磁気記録ヘッドと一体に形成することも可能である。さらに、本発明の磁気抵抗効果素子は、磁気ヘッドに限らず、MRAM等の磁気記憶装置に使用することも可能である。

【0049】磁気記録ヘッドは、少なくとも一対の磁極と、媒体対向面において一対の磁極に挟持される磁気ギャップと、一対の磁極に電流磁界を供給する記録コイルを有する。GMRヘッドと磁気記録ヘッドは順次基板上に積層形成される。記録再生分離型磁気ヘッドでは、磁気記録ヘッドの少なくともいずれかの磁極を再生ヘッドのシールド層として用いることができる。また、記録再



生一体型磁気ヘッドでは、記録ヘッドの磁極を本発明の磁気抵抗効果素子に媒体磁界を誘導する再生ヨークとして用いることができる。この際、磁気抵抗効果素子と再生ヨークとは磁氣的に結合させることができる。これらのヘッド構造は公知の技術を用いて実現可能である。

【0050】図3は、上述した実施形態のGMR素子を再生ヘッド部に適用した記録再生分離型磁気ヘッドの構造例を示す図である。図3において21は基板であり、この基板21としては $Al_2O_3$ 層を有する $Al_2O_3 \cdot TiC$ 基板等が用いられる。このような基板21の主表面上には、 $NiFe$ 合金、 $FeSiAl$ 合金、アモルファス $CoZrNb$ 合金等の軟磁性材料からなる下側磁気シールド層22が形成されている。下側磁気シールド層22上には $AlO_x$ 等の非磁性絶縁材料からなる下側再生磁気ギャップ23を介して、例えば前述した実施形態で示したスピバルブ積層膜等のGMR膜24が形成されている。

【0051】GMR膜24と下側再生磁気ギャップ23との間には、GMR膜24にバイアス磁界を印加する一対のバイアス磁界印加膜25が、GMR膜24の磁界検出部すなわち再生トラックの両端部外側に配置されている。また、GMR膜24上には、 $Cu$ 、 $Au$ 、 $Zr$ 、 $Ta$ 等からなる一対の電極26が形成されており、この一対の電極26によりGMR膜24にセンス電流が供給される。これらGMR膜24、一対のバイアス磁界印加膜25および一対の電極26はGMR素子部27を構成している。

【0052】GMR素子部27上には、下側再生磁気ギャップ23と同様な非磁性絶縁材料からなる上側再生磁気ギャップ28を介して、下側磁気シールド層22と同様な軟磁性材料からなる上側磁気シールド層29が形成されており、これらにより再生ヘッド部としてのシールド型GMRヘッド30が構成されている。

【0053】シールド型GMRヘッド30上には、記録ヘッド部として薄膜磁気ヘッド31が形成されている。薄膜磁気ヘッド31の下側記録磁極は、上側磁気シールド層29と同一の磁性層により構成されている。すなわち、シールド型MRヘッド30の上側磁気シールド層29は、薄膜磁気ヘッド31の下側記録磁極を兼ねている。この上側磁気シールド層を兼ねる下側記録磁極29上には、 $AlO_x$ 等の非磁性絶縁材料からなる記録磁気ギャップ32と上側記録磁極33とが順に形成されて、記録ヘッド部として薄膜磁気ヘッド21が構成されている。

【0054】また、図4は上述した実施形態のGMR素子を適用したMRAMの一構造例を示す図である。同図に示すMRAM40は、ガラス基板やSi基板等の基板

41上に形成されたGMR膜42を有している。このGMR膜42は、例えば前述した実施形態で示したスピバルブ積層膜からなるものである。GMR膜42の上部には、絶縁層43を介して書き込み電極44が設けられている。また、GMR膜42の両端部には、 $Au$ 等からなるシャント層45を介して一対の読み出し電極46が設けられている。このようにして、MRAM40が構成されている。

#### 【0055】

10 【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について述べる。

#### 【0056】実施例1

熱酸化Si基板上にスパッタ法によって、まず磁性下地層12として膜厚10nmのアモルファス $CoNbZr$ 合金膜と膜厚2nmの $NiFe$ 合金膜を順に成膜した。ここで、 $NiFe$ 合金膜は金属バッファ層4を兼ねるものである。

【0057】上記 $NiFe$ 合金膜を形成した後に、一旦その表面を大気に晒し、 $NiFe$ 合金膜上に不動態膜を原子拡散バリア層として形成した。なお、この不動態膜の状態を断面TEMで調べたところ、平均厚さは約1nmであり、また形成状態は島状不連続であった。

【0058】次に、表面に不動態膜を形成した $NiFe$ 合金膜上に、強磁性体層11として膜厚3nmの $Co_{90}Fe_{10}$ 合金膜、非磁性中間層3として膜厚3nmの $Cu$ 膜、第2の磁性層2として膜厚3nmの $Co_{90}Fe_{10}$ 合金膜、反強磁性層6として膜厚10nmの $IrMn$ 合金膜、保護層として膜厚5nmの $Ta$ 膜を順に積層して、スピバルブ積層膜13(7)を作製した。

30 【0059】一方、本発明との比較例1として、 $NiFe$ 合金膜を形成した後にその表面を大気に晒すことなく、全層を真空チャンバ内で連続して成膜する以外は、上記実施例1と同様にしてスピバルブ積層膜を作製した。この比較例1のスピバルブ積層膜では、 $NiFe$ 合金膜と $Co_{90}Fe_{10}$ 合金膜との界面に原子拡散バリア層は形成されていない。

40 【0060】上記した実施例1および比較例1による各スピバルブ積層膜をバナーニングした後、それぞれ523Kでアニール処理した。このようにして得た各MR素子のMR変化率を測定した。MR変化率は2時間のアニール後、10時間のアニール後、50時間のアニール後、および100時間のアニール後にそれぞれ測定し、これらの測定結果から実施例によるMR素子と比較例によるMR素子の熱安定性を比較した。各アニール時間経過後のMR変化率の測定結果を表1に示す。

#### 【0061】

#### 【表1】

アニール時間	MR変化率(%)				
	0時間 (as depo)	2時間	10時間	50時間	100時間
実施例1	6.2%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%
比較例1	6.9%	6.1%	5.9%	5.4%	4.9%

表1から分かるように、一括成膜してNiFe合金膜/C<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>合金膜界面に原子拡散バリア層を形成していない比較例1では、成膜直後のMR変化率は6.9%と比較的良好であるものの、2時間のアニール後にMR変化率が急激に減少している。そして、その後もアニール時間の経過に伴ってMR変化率が減少し続け、100時間のアニール後にはMR変化率が4.9%まで減少した。これはNiFe合金膜/C<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>合金膜界面に原子拡散を抑えるバリア層が存在していないために、アニールにより層間の原子相互拡散が進行し、これによってMR変化率が減少したものと考えられる。このように、比較例1のMR素子は熱安定性（耐熱性）の低いものであった。

【0062】一方、NiFe合金膜の形成後に一旦大気に晒してNiFe合金膜/C<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>合金膜界面に原子拡散バリア層を形成した実施例1では、成膜直後の特性は比較例1より低いものの、2時間のアニール後にはMR変化率が8.0%まで上昇した。これは2時間のアニール処理により各層の結晶性等が向上すると共に、NiFe合金膜/C<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>合金膜界面の原子拡散が原子拡散バリア層により抑えられたためであると考えられる。さらに、長時間のアニールを行っても、MR変化率は8.0%から減少せず、NiFe合金膜/C<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>合金膜界面の原子拡散が抑えられていることが分かる。このように、実施例1のMR素子は熱安定性（耐熱性）に優れたものであった。

#### 【0063】実施例2

熱酸化Si基板上にプラズマスパッタ法によって、まず磁性下地層12として膜厚10nmのアモルファスCoNbZr合金膜と膜厚2nmのNiFe合金膜を順に成膜した。ここで、NiFe合金膜は金属バッファ層4を兼ねるものである。

【0064】上記NiFe合金膜を形成した後に一旦プラズマを消し、真空チャンバ内に酸素を20%混合したアルゴンガスを導入し、NiFe合金膜の表面に酸化膜を原子拡散バリア層として形成した。この際、酸素とアル

ゴンとの混合ガスの導入圧力や時間を制御することによって、表面酸化膜の厚さを種々変化させた。得られた表面酸化膜の平均厚さは以下の表2に示す通りである。なお、表中の比較例2は表面酸化膜の厚さを本発明の範囲外としたものである。

【0065】

【表2】

	試料 No	表面酸化膜の平均厚さ (nm)
実施例2	1	0.3
	2	0.5
	3	1.0
比較例2	4	3.0

なお、表2に示した表面酸化膜の厚さは平均厚さであり、その厚さの酸化膜が均質に形成されているとは限らない。このため、表面酸化膜の平均厚さが0.3nmの実施例2のNo1の試料では、表面酸化膜に比較的多数のピンホールが存在していた。

【0066】次に、表面酸化膜を形成した各NiFe合金膜上に、それぞれ強磁性体層11として膜厚3nmのC<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>合金膜、非磁性中間層3として膜厚3nmのCu膜、第2の磁性層2として膜厚2nmのC<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>合金膜、反強磁性層6として膜厚8nmのIrMn合金膜、保護層として膜厚5nmのTa膜を順に積層して、それぞれスピナル積層膜13（7）を作製した。

【0067】上記した実施例2および比較例2による各スピナル積層膜をパターニングした後、それぞれ523Kで2時間アニール処理した。このようにして得た各MR素子のMR変化率を、成膜直後および2時間のアニール後にそれぞれ測定した。これらの測定結果を表3に示す。

【0068】

【表3】



	試料 No	表面酸化膜 の平均厚さ(nm)	MR変化率(%)	
			成膜直後	2時間アニール後
実施例2	1	0.3	5.8	6.2
	2	0.5	6.1	7.0
	3	1.0	6.0	8.2
比較例2	4	3.0	5.0	5.2

実施例2による各MR素子は、いずれも2時間のアニール後にMR変化率が上昇しており、表面酸化膜からなる原子拡散バリア層の効果が確認された。ただし、表面酸化膜の厚さが薄い試料ではMR変化率の上昇があまり大きくはなく、若干原子相互拡散が起っていたものと推定されるが、表面酸化膜の厚さを1nmとした試料では良好なMR変化率が得られている。

【0069】一方、比較例2によるMR素子は、2時間のアニール後に若干MR変化率が上昇しているものの、当初(成膜直後)のMR変化率が小さいために、結果として十分なMR変化率が得られていない。これは表面酸化膜の厚さを厚くしすぎたために、磁性下地層および金属バッファ層の効果が得られなくなったためと考えられる。また、fcc配向性が十分に得られず、さらに磁性下地層との磁氣的結合が切れているため、軟磁気特性が劣化して保磁力 $H_c$ が30eであった。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、金属バッファ層と磁性層、あるいは磁性下地層と強磁性体層との間の熱拡散を抑制できることから、高性能で熱安

10 定性に優れた磁気抵抗効果素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の磁気抵抗効果素子の一実施形態の要部構造を示す断面図である。

【図2】 本発明の第2の磁気抵抗効果素子の一実施形態の要部構造を示す断面図である。

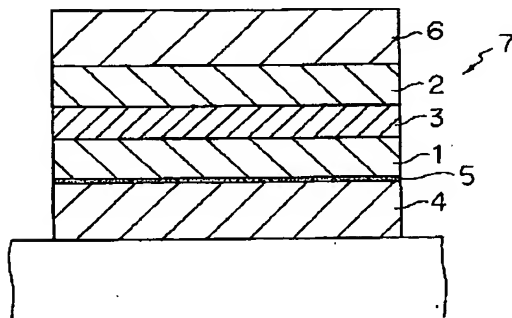
【図3】 本発明の磁気抵抗効果素子を使用した記録再生分離型磁気ヘッドの一構成例を示す断面図である。

20 【図4】 本発明の磁気抵抗効果素子を使用したMRAMの一構成例を示す断面図である。

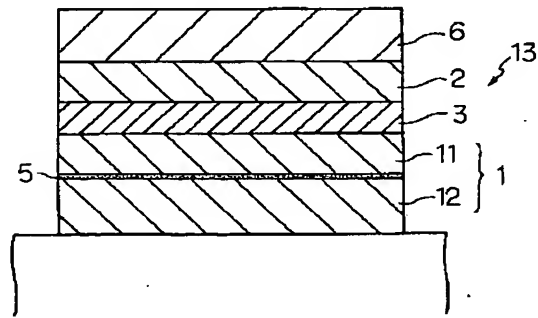
【符号の説明】

- 1 ……第1の磁性層
- 2 ……第2の磁性層
- 3 ……非磁性中間層
- 4 ……金属バッファ層
- 5 ……原子拡散バリア層
- 7、13 ……スピンバルブ膜
- 11 ……強磁性体層
- 12 ……磁性下地層

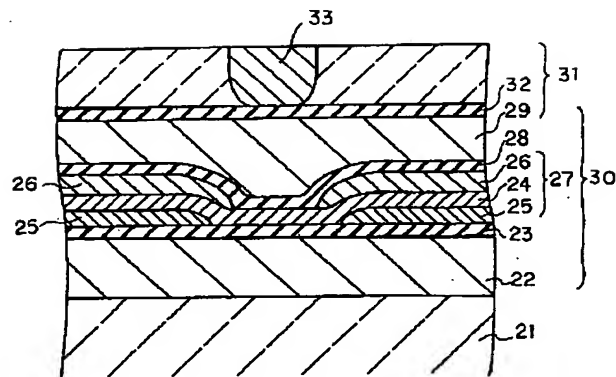
【図1】



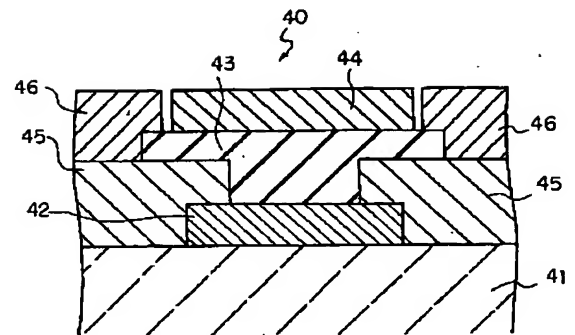
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72) 発明者 福澤 英明  
神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東  
芝川崎事業所内

(72) 発明者 岩崎 仁志  
神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東  
芝川崎事業所内

(72) 発明者 佐橋 政司  
神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東  
芝川崎事業所内